

POLYVINYL ALCOHOL FIBER, ITS PRODUCTION AND SPINNERET FOR DRY-SPINNING THEREFOR

Patent number: JP7109616
Publication date: 1995-04-25
Inventor: NAGATA NAOHIKO; others: 02
Applicant: UNITIKA LTD
Classification:
- international: D01F6/14; D01D4/02
- european:
Application number: JP19930280446 19931013
Priority number(s):

Abstract of JP7109616

PURPOSE: To obtain a PVA yarn useful as a yarn for industrial material because of its high strength and initial modulus and reduced fluctuation in fineness and strength between filaments by dry-spinning an organic solvent solution of PVA.

CONSTITUTION: A PVA solution of an organic solvent is dry-spun through a spinneret having a plurality of orifices and drawn with dry heat. The diameter D of the orifice on the spinneret is 0.1 to 1mm, and the ratio L/D (L is the length of the orifice) is 3 to 20. The multifilament yarn has over 22 g/de tensile strength, over 440 g/de initial modulus and less than 5% filament fineness CV value and less than 7% strength CV value.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10961

(43) 公開日 平成7年(1995)4月

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示
D 0 1 F 6/14		Z 7199-3B		
D 0 1 D 4/02		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5)

(21) 出願番号 特願平5-280446

(22) 出願日 平成5年(1993)10月13日

(71) 出願人 000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 永田 直彦
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチ
カ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 村上 志朗
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチ
カ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 永富 一也
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチ
カ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール系繊維とその製造方法及び乾漙式紡糸用紡糸口金

(57) 【要約】

【目的】 高強度・高初期弾性率で、かつ、マルチフィラメントを構成する単糸間の織度、強度等のばらつきが小さい高品位のポリビニルアルコール (P V A) 系繊維とその製造方法及びその製造方法に用いる紡糸口金を提供する。

【構成】 マルチフィラメントの引張り強度が22g/d以上、初期弾性率が440g/d以上のP V A系繊維である。また、この繊維は、マルチフィラメントを構成する単糸の織度C V値が5%以下、強度C V値が7%以下である。

(2)

特開平7-1091

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マルチフィラメントの引張り強度が22q/d以上、初期弾性率が440q/d以上であり、かつ、マルチフィラメントを構成する単糸の繊維CV値が5%以下、強度CV値が7%以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系繊維。

【請求項2】 ポリビニルアルコールを有機溶媒に溶解して調製した紡糸原液を乾湿式紡糸し、次いで、乾熱延伸してポリビニルアルコール系繊維を製造するに際し、孔径(D)が0.1~1mmであり、孔長(L)と孔径(D)との比(L/D)が3~20である吐出孔を複数個有する乾湿式紡糸用紡糸口金を用いて紡糸することを特徴とするポリビニルアルコール系繊維の製造方法。

【請求項3】 孔径(D)が0.1~1mmであり、孔長(L)と孔径(D)との比(L/D)が3~20である吐出孔を複数個有する金属製プレートからなる乾湿式紡糸用紡糸口金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリビニルアルコール(以下、PVAと略記する。)系繊維、さらに詳しくは、高強度・高初期弾性率で、かつ、マルチフィラメントを構成する単糸間の繊維、強度等のばらつきが小さい高品位のPVA系繊維とその製造方法及びその製造方法に用いる紡糸口金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 PVA系繊維は、ナイロン繊維やポリエステル繊維等の汎用繊維素材に比べて強度や弾性率が高く、接着性も良好であり、産業資材用繊維として極めて優れた特性を有している。また、最近では、高度化する市場の要望に応えるためにその強度と弾性率をさらに高めようとする試みが種々なされており、その結果、いわゆるゲル紡糸法によるポリエチレン繊維には及ばないものの、高強度・高弾性率繊維の代表とされるポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維に匹敵する強度と弾性率を有する繊維が得られている。

【0003】 例えば、特開昭59-130314号公報には、重畳平均分子量50万以上のPVAのグリセリン溶液を冷却浴中にゲル紡糸し、固化糸条のグリセリンを除去した後、熱延伸する方法が開示されている。また、特開昭60-126312号公報には、重合度1800以上のPVAのジメチルスルホキシド溶液をメタノール浴中に乾湿式紡糸し、得られた糸延伸糸を熱延伸する方法が開示されている。

【0004】 これらの方法は、紡糸や延伸条件を工夫し、高倍率に延伸することにより分子鎖を繊維軸方向に高度に配向させて高強度・高弾性率繊維を得ようとする

大きいことが判明した。

【0005】 PVAは本質的に熱可塑性ではないナイロンやポリエステルのように溶融紡糸することなく、これを繊維化する際には溶媒に溶解して紡糸を作り、これを凝固浴、あるいは冷却浴中に湿式湿式で紡糸するという溶液紡糸法が採用されてい来から製造されているPVA系繊維であるビニロPVAの水溶液を凝固浴中に湿式紡糸する方法で得られてきたし、上記の特許公報に記載されている紡糸原液を作り、これを紡糸するという点では同り、溶液紡糸の範疇に入るものである。

【0006】 しかし、溶液紡糸法で得られる溶融紡糸法で得られる繊維に比べてマルチフィラを構成する単糸間のばらつきが大きく、繊維CV度CV値が大きいという欠点があることが知られる。例えば、PVAの溶液紡糸法によって得られる繊維の単糸繊維CV値は、通常20%程度もあり、ナイロンやポリエステル等、溶融紡糸法によって得られる繊維の単糸繊維CV値が2~3%であるのに比べて劣るものである。

【0007】 その原因としては、溶融紡糸での溶媒に比べ、溶液紡糸の紡糸原液は粘度が格段に吐出孔にかかる圧力、いわゆるノズル圧が低い吐出孔から吐出される紡糸原液量が大きくばらつのため、得られる繊維の単糸の繊維度や強度のばらつきが大きくなるものと考えられる。すなわち、PVA紡糸においては、紡糸原液の粘度が低いと耐圧い紡糸口金が必要とされないことから、例えば白濁膜に吐出孔を穿って作られた、L/Dが1以下口金を採用されており、ほとんどノズル圧がかか状況で吐出されているため、各吐出孔から吐出さ糸原液量のばらつきが大きくなっていた。

【0008】 一方、ノズル圧を高めるためには、L/Dを大きくすることが効果的であることは知られていた。特に、溶融紡糸においては溶融一の粘度が高いため、吐出孔のL/Dをそれほどしなくても十分なノズル圧が得られるため、L/程度の紡糸口金を用いられている。しかしながらAの溶液紡糸においては、紡糸口金の吐出孔のL/Dを大きくしてはほとんど考慮されていず、紡糸口金の吐出孔のL/Dを検討して、単糸間の繊維度や強度のばらつきを小さくしようとする試みはなされていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記を解決し、高強度・高初期弾性率で、マルチフィラを構成する単糸間の繊維、強度等のばらつきが

(3)

特開平 7-1091

3

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、驚くべきことに、孔径(D)が0.1~1mmであり、かつ、孔長(L)と孔径(D)との比(L/D)が3~20の吐出孔を複数個有する紡糸口金を用いれば、吐出孔間の吐出のばらつきが低減されて高品位のPVA系繊維が得られることを知見して本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、次の構成を有するものである。

(1) マルチフィラメントの引張り強度が22q/d以上、初期弾性率が440q/d以上であり、かつ、マルチフィラメントを構成する単糸の繊維CV値が5%以下、強度CV値が7%以下であることを特徴とするPVA系繊維。

【0012】(2) PVAを有機溶媒に溶解して調製した紡糸原液を乾湿式紡糸し、次いで、乾熱延伸してPVA系繊維を製造するに際し、孔径(D)が0.1~1mmであり、孔長(L)と孔径(D)との比(L/D)が3~20である吐出孔を複数個有する乾湿式紡糸用紡糸口金を用いて紡糸することを特徴とするPVA系繊維の製造方法。

【0013】(3) 孔径(D)が0.1~1mmであり、孔の長さ(L)と孔径(D)との比(L/D)が3~20である吐出孔を複数個有する金属製プレートからなる乾湿式紡糸用紡糸口金。

【0014】なお、本発明における引張り強度と初期弾性率は、JIS L-1013に準じて、つかみ間隔25cm、引張り速度30cm/分で測定するものである。また、単糸の繊維及び強度のCV値は、マルチフィラメントを構成する全単糸の繊維及び強度を測定し、その平均値に対する標準偏差値の割合を百分率で表したものである。

【0015】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のPVA系繊維のマルチフィラメントでの引張り強度は22q/d以上、また初期弾性率は440q/d以上である必要がある。引張り強度が22q/dよりも低いとロープ、漁網、ネット及びゴム補強用繊維といったPVA系繊維の代表的な用途に適用する際、高強度を生かした軽量化ができない。また、初期弾性率が440q/dよりも低いと、プラスチック補強、コンクリート補強等、弾性率の高さが要求される分野で補強効果が不十分となる。

【0016】また、本発明のPVA系繊維は、マルチフィラメントを構成する単糸の繊維CV値が5%以下、強度CV値が7%以下である必要がある。繊維CV値が5%を超えたり、強度CV値が7%を超えると、産業資材用繊維としての性能が低下する。本発明のPVA系繊維の単糸繊維や切断伸度は特に限定されるものではないが、単糸繊維は2~12dが好ましく、また、切断伸度は5%以上が好ましく、より好ましくは5.5%以上であ

4

有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド(以下、Oと略記する。)、グリセリン、エチレングリコール等けることができるが、中でもDMSOが好ましい。紡糸原液中のPVAの濃度は、その重合度に適宜調整すればよいが、5~24重量%の範囲で調のが好ましい。本発明においては、この紡糸原液に、顔料、耐熱剤等を適宜混入して用いてもよい。

【0018】本発明においては、この紡糸原液を中に乾湿式紡糸するが、その際、孔径(D)が0.1mmで、かつ、孔長(L)と孔径との比(L/D)20の吐出孔を複数個有する金属製の紡糸口金を用とが重要である。紡糸口金の吐出孔径が0.1mm未満は、L/Dが3以上となる長さの吐出孔を精度よくすることが困難であり、吐出孔径が1mmを超えると、液の吐出線速度が小さくなりすぎるため、紡糸原糸口金の吐出側の面に付着してしまい、安定な紡うことができなくなる。

【0019】また、L/Dが3未満では、十分な圧がかからないために吐出孔間で吐出雲のばらつき生ずるので、5%以下の繊維CV値、7%以下のV値を有するPVA系繊維を得るといふ本発明の達成できない。また、L/Dが20を超えると、孔径が0.1~1mmの吐出孔を穿孔することが困難とな発明で使用する紡糸口金の材質としては、金属や等があるが、金属製が好ましい。金属としては、レス、真鍮、軟鉄等を用いることができるが、中でもステンレスが耐食性の点から好ましい。金属やガラス材質、例えば樹脂では、耐圧が低いのでノズル圧で変形してしまい、本発明の目的を達成できない。

【0020】本発明の紡糸口金の吐出孔の数は種ればよく、所望の最終PVA系繊維の総繊維、単に応じて自由に設定することができる。

【0021】本発明において、この紡糸口金を用いあゆるノズルホルダーの形状や材質及び紡糸口ズルホルダーに組み込みノズルバックとする際には特に限定されるものではない。例えば、紡糸口に多数の整流孔を有する金属製有孔プレートを配の上に金網や焼結金属からなる濾材を配して金属ルホルダーに組み込んでよい。さらに、このノックの外部に加熱保温用のヒータを取り付けても

【0022】本発明の製造方法においては、乾湿する際のエアギャップは20~100mmとするのが好い。また、凝固浴液としては、メタノール、エタール、アセトン等を用いることができるが、特にメルが好ましい。この凝固浴液にPVAの溶媒を混用いてもよい。

(4)

特開平 7-1096

5

6

0.1～50となるように吐出孔径及び吐出線速度を選択するのが好ましい。

$$Re = D \cdot V \cdot \rho / \mu$$

【0024】このようにして形成された凝固糸条は、その後溶媒洗浄や乾燥等の工程を経て未延伸糸となるが、洗浄は凝固溶媒の主成分として用いたものと同じ溶媒を凝固糸条の進行方向と逆方向に流し、これに接触させて行うことができる。また、この洗浄の間、凝固糸条をいわゆる複延伸してもよいが、その倍率は8倍未満とするのがよい。

【0025】洗浄後の糸条に紡糸油剤を付与した後乾燥し、一旦巻き取ってから、又は巻き取ることなく連続して乾熱延伸工程に供給する。本発明において、洗浄後の糸条に付与する紡糸油剤としては、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等を主成分とし、鉱物油を希釈剤とする、いわゆるストレート油剤が好ましい。

【0026】本発明においては、リン酸、塩酸等の無機酸又はパラトルエンスルホン酸、テレフタル酸等の有機酸を脱水反応促進用触媒として紡糸油剤に混合し、紡糸油剤と共に付与してもよく、その際には、糸条の含液率（上記洗浄溶媒を含む糸条全体の重量に対する洗浄溶媒の量の比率）が5～30重量%となるように糸条を乾燥してから付与するのが好ましい。

【0027】乾熱延伸は、高強力PVA系繊維を生産性よく製造するために、最終巻取速度を100m/分以上とし、乾熱延伸倍率を15倍以上として施すことが好ましい。乾熱延伸で糸条を加熱する方法としては、熱風加熱炉を用いる方法、接触型ヒータを用いる方法、輻射熱ヒータを用いる方法、加熱ローラを用いる方法等を採用することができ、またこれらのいくつかを組み合わせ用いてもよい。また、乾熱延伸温度は特に限定されるものではないが、例えば熱風加熱炉で延伸する場合、糸条の入口温度を150℃以上とし、出口温度を270℃以下とすることが好ましい。

【0028】乾熱延伸後の繊維をさらに熱処理してもよく、その際は、乾熱延伸後の繊維に仕上げ油剤を付与してから0～10%のリラックス率下で行うのが好ましい。ここで用いる仕上げ油剤としては、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等を主成分とし、鉱物油を希釈剤とする、いわゆるストレート油剤が好ましい。

【0029】仕上げ油剤を付与して熱処理する場合、仕上げ油剤付着量が0.1～2重量%となるように付与する

留便で好ましい。

【0030】熱処理での糸条の加熱方法は、前述乾熱延伸と同様の方法を用いることができる。また、延伸温度は、乾熱延伸の最高温度よりも5～10℃直で、0.5～10秒間行うのが好ましい。

【0031】本発明によれば、マルチフィラメン成する単糸間で微度や強度のばらつきの小さい高PVA系繊維を生産性よく製造することができる【0032】

10 【作用】本発明において、高強度・高弾性率で、フィラメントを構成する単糸間の微度や強度のはの小さい高品位のPVA系繊維が得られるのは、が3以上の吐出孔を有する紡糸口金を用いることにより、各吐出孔に十分なノズル圧をかけることがため、各吐出孔の吐出量のばらつきが低減されるためめられる。

【0033】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的にる。

20 実施例1

重合度4000、ケン化度99.9モル%のPVAを、重合量%となるようにDMSOに溶解して紡糸原液した。この紡糸原液を、孔径が0.3mmで孔長が1.（L/D=5）の吐出孔を300個有するステンレ紡糸口金から30mmのエアギャップを通して、DM重合%を含むメタノール凝固浴中に乾熱式紡糸し糸条を得た。吐出条件はレイノルズ数が2となる選定した。この凝固糸条をメタノールで洗浄したリオキシエチレンソルビタントリオレートを主する紡糸油剤0.9重量%をオイリングローラで付さらに80℃で乾燥し未延伸糸として巻き上げた。延伸糸を構成する単糸の微度を測定したところ、V値は4.2%と極めてばらつきの小さいものであ

30 【0034】次いで、この未延伸糸を10m/分てている表面温度が80℃の供給ローラに掛け、糸条温度が150℃、出口温度が220℃に設定された長さ熱風加熱炉を通した後、90m/分で回転している度が160℃の第1ローラで引き取り、延伸倍率91段延伸を行った。次いで第1ローラを出た糸条口温度が210℃、出口温度が240℃に設定された長の熱風加熱炉を通した後、190m/分で回転してい温度が180℃の第2ローラで引き取り、延伸倍率の第2段延伸を行った。さらに、第2ローラを出に、ポリオキシエチレンソルビタントリオレー成分とする油剤を、付与量が0.8重量%となるよイリングローラで付与し、次いで、入口温度が2:

(5)

特開平 7-1091

7

た。

【0035】得られた繊維は1500d/300fで、強度23.1q/d、初期弾性率478q/d、伸度5.8%と高強力のものであり、マルチフィラメントを構成する各単糸の繊維と強度を測定の際からそれぞれのCV値を求めたところ、それぞれ4.9%、5.1%といずれもばらつきの小さい高品位のものであった。

【0036】比較例1

紡糸口金を、孔径が0.3mm、孔長が0.3mm (L/D=1)のものに変更した以外は実施例1と同様にして乾湿式紡糸した。得られた未延伸糸の繊維CV値は15.7%と極めて高く、また、この未延伸糸に実施例1と同様にして乾熱延伸と熱処理を施したところ、マルチフィラメントの強度は18.8q/dであったが、繊維、強度のCV値はそれぞれ17.7%、14.9%とばらつきの大きい低品位のものであった。

【0037】比較例2

紡糸口金を孔径が1.5mm、孔長を7.5mm (L/D=5)のものに変更した以外は実施例1と同様にして乾湿式紡糸したが、吐出線速度が低すぎたため、紡糸原液が紡糸口金表面に付着してしまい、未延伸糸を採取することができなかった。

【0038】実施例2

重合度5000、ケン化度99.9mol%のPVAを濃度12重量%となるようにDMSOに溶解して紡糸原液を調製した。この紡糸原液を孔径が0.5mm、孔長が9mm (L/D=18)の吐出孔を150個有するステンレス製の紡糸口金から40mmのエアギャップを通して、DMSO17重量%を含むメタノール凝固浴中に乾湿式紡糸して凝固糸条を得た。吐出条件はレイノルズ数が8となるように選定した。この凝固糸条をメタノールで洗浄した後、加熱ドラムを用いて乾燥し、糸条の含水率を25重量%としてから、濃度が0.3規定となるようにリン酸を混合したポリ

8

オキシエチレンオレイルエーテルを主成分とする6重量%をオイリングローラで付与し、さらに乾未延伸糸として巻き上げた。この繊維の単糸繊維を求めたところ、4.1%と均斉度の高いものであった。【0039】次いで、この未延伸糸を16m/分で行っている表面温度が80℃の供給ローラに掛け、糸条温度が190℃、出口温度が230℃に設定された長さ熱風加熱炉を通した後、128m/分で回転している度180℃の第1ローラで引き取り、延伸倍率91段延伸を行った。次いで、第1ローラを出た糸入口温度が220℃、出口温度が240℃に設定された1mの熱風加熱炉を通した後、310m/分で回転している度180℃の第2ローラで引き取り、延伸倍率の第2段延伸を行った。第2ローラを出た糸条にオキシエチレンオレイルエーテルを主成分とするを、付与量が1.1重量%となるようにオイリングで付与した後、入口温度が230℃、出口温度が設定された長さ6mの熱風加熱炉を通し、次いで/分で回転している非加熱タイプの第3ローラであり、3.2%のリラックス率下で熱処理して巻き取り1段延伸からの乾熱延伸倍率は18.8倍であった。

【0040】得られた繊維は1000d/150fで、強度d、初期弾性率480q/d、伸度5.5%と高強力である繊維の単糸繊維CV値は4.8%、強度CV値は極めて高品位の繊維であった。

【0041】

【発明の効果】本発明のPVA系繊維は、高強度性率であり、かつ、マルチフィラメントを構成する繊維CV値と強度CV値が小さく、均斉度が直で、産業資材用繊維として広範な適用が可能となった。本発明の製造方法によれば、上記の利点を有するPVA系繊維を生産性よく製造することができるの有用性は極めて高い。